

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-124848

(43)Date of publication of application : 15.05.1998

(51)Int.Cl.

G11B 5/702

C09D175/08

G11B 5/706

G11B 5/842

(21)Application number : 09-225130

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1997

(72)Inventor : TAKANO HIROAKI
INAMI HIROO
SUZUKI MASAKI
MURAYAMA YUICHIRO

(30)Priority

Priority number : 08225339 Priority date : 27.08.1996 Priority country : JP

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium which is excellent in traveling durability without the increase of the coefft. of friction and may be improved in electromagnetic conversion characteristics by improving the dispensability of particulate magnetic materials and the dispensability of particulate inorg. powder and decreasing low projections without changing the number of the relatively high projections of a magnetic layer surface.

SOLUTION: This magnetic recording medium is formed by providing the surface of a nonmagnetic base with the magnetic layer formed by dispersing ferromagnetic powder into a binder or by further providing a lower layers coating layer contg. inorg. powder and the binder between the magnetic layer and the nonmagnetic base. In such a case, at least one binder of the binder in the magnetic layer and the binder in a lower layer coating layer are polyurethane reins including a cyclic structure and ether groups. When the projection height of every 10nm on the surface of the magnetic layer is measured by an atomic force microscope (AFM), the number M10 of the projections of the height of ≥ 10 to < 20 nm in a square sized $30 \times 30 \mu\text{m}$ is ≤ 4000 pieces and the number M20 of the projections of the height of ≥ 20 to < 40 nm is ≥ 20 pieces and the ratio of M10/M20 is 10 to 35.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-124848

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 1 1 B 5/702

G 1 1 B 5/702

C 0 9 D 175/08

C 0 9 D 175/08

G 1 1 B 5/706

G 1 1 B 5/706

5/842

5/842

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-225130

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月21日

(31) 優先権主張番号 特願平8-225339

(32) 優先日 平8(1996) 8月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 高野 博昭

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 稲波 博男

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 鈴木 雅樹

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 微粒子磁性体、微粒子無機粉末の分散性を良好にし、磁性層表面の比較的高い突起の数を変化させることなく低い突起を減少せしめ、摩擦係数の上昇なく走行耐久性に優れ、かつ電磁変換特性を向上させることが出来る磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 非磁性支持体上に、強磁性粉末を結合剤中に分散してなる磁性層を設けた磁気記録媒体または前記磁性層と前記非磁性支持体の間に更に無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層中の結合剤または前記下層塗布層中の結合剤の少なくとも一つの結合剤が環状構造とエーテル基を含むポリウレタン樹脂であり、前記磁性層表面は原子間力顕微鏡 (A F M) によって10 nm毎の突起高さを測定したとき、30 μ m \times 30 μ m 角中に10 nm以上20 nm未満の高さの突起の数: M₁₀ が4000以下で、20 nm以上40 nm未満の高さの突起の数: M₂₀ が20以上あり、かつM₁₀/M₂₀の比率が10~35であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に、強磁性粉末を結合剤中に分散してなる磁性層を設けた磁気記録媒体または前記磁性層と前記非磁性支持体の間に更に無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層中の結合剤または前記下層塗布層中の結合剤の少なくとも一つの結合剤が環状構造とエーテル基とを含むポリウレタン樹脂であり、前記磁性層表面は原子間力顕微鏡（AFM）によって10nm毎の突起高さを測定したとき、 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 角中に10nm以上20nm未満の高さの突起の数： M_1 が4000以下で、20nm以上40nm未満の高さの突起の数： M_2 が20以上あり、かつ M_1/M_2 の比率が10～35であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記ポリウレタン樹脂は、ジオールと有機ジイソシアネートを主原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂からなり、該ジオールは環状構造を有する短鎖ジオールとエーテル基を含む長鎖ジオールからなり、該ポリウレタン樹脂に対して、該短鎖ジオールを17～40重量%、該長鎖ジオールを10～50重量%、かつ該エーテル基を1.0～5.0ミリモル/g含むことを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層の強磁性粉末は、Feに対してCoを10～40原子%含み、平均長軸長が0.03 μm 以上0.1 μm 以下であって軸比が2から8であり、結晶子サイズが120Å以上200Å以下であることを特徴とする請求項1または2記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記下層塗布層に含まれる無機粉末の平均粒径が0.3 μm 以下の粒状もしくは針状であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記下層塗布層と少なくともそれに接する磁性層がウェットオンウェット塗布方式で形成されたものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁気記録媒体、特に最短記録波長が0.7 μm 以下でトラックピッチが25 μm 以下である高密度で記録再生する磁気記録媒体に関するものであり、更に詳しくは高周波での出力、CNRに優れ、かつ低い摩擦係数を得、走行性に優れる塗布型磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等として広く用いられている。磁気記録媒体は年々高密度化され記録波長が短くなっており、記録方式もアナログ方式からデジタル方式まで検討されている。この高密度化の要求に対して、磁性層として真空下で製膜された金属薄膜を用

いた金属薄膜型媒体が検討されているが、生産性、腐食性等の実用信頼性の点で強磁性粉末を結合剤中に分散して、支持体に塗布したいわゆる塗布型の磁気記録媒体が優れる。しかしながら、金属薄膜型媒体に対して塗布型媒体は磁性物の充填度が低いために電磁変換特性が劣る。塗布型磁気記録媒体としては、強磁性酸化鉄、Co変性強磁性酸化鉄、 CrO_2 、強磁性金属粉末等を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられる。

【0003】塗布型磁気記録媒体の電磁変換特性の向上には、強磁性粉末の磁気特性の改良、磁性層表面の平滑化、磁性層の薄層化、充填度の向上などがあり、種々の方法が提案されている。近年、高密度化と共に記録波長が短くなる傾向にあり、従来以上にスペース損失による出力への寄与が大きくなっているため、更に平滑な磁性層表面が求められている。一方、記録再生の高密度化が進むなかで、使用される磁性体粒子も最近では長軸長0.1 μm 以下の微粒子も提案されて来ている。具体的には特開平7-22224号公報にて長軸長が0.08 μm の磁性体が開示され、現在では容易に入手できるようになっている。また、研磨剤粒子の微粒子化も提案されてきている。

【0004】これらの方向は、高密度記録磁気媒体用の磁気塗料分散液を作成するには、非常に困難な方向となっており、特開昭62-202321号公報や特開平4-195718号公報、特開平4-74312号公報に記載されている、これまでの結合剤では十分な記録密度を達成するための分散が困難になってきている。磁性体の分散、研磨剤、カーボンの分散を良くするために、高分散結合剤樹脂としてスルホン酸基含有の塩化酢酸ビニルバインダーやポリウレタンバインダーが提案されている。上記の内容については、特開昭62-202321号公報や特開平4-195718号公報、特開平4-74312号公報で、極性基を有する結合剤とカーボン、研磨剤を組み合わせた発明が出願され、公開になっている。しかしながら、磁性層を平滑化することで、摩擦係数が高くなり、走行耐久性、安定性に問題が発生する事は従来と変わらず、それに対して、種々の方法が提案されている。一つは、スペーシングロスを少なくしつつ摩擦係数を下げる表面の粗さの提案がある。

【0005】例えば、特開平5-135352号公報には非磁性支持体表面のうねり及び表面粗さを規定し、磁性層表面にうねりを設ける事でスペースロス小さくしつつ摩擦係数を低減する事が記載されているが、短波長記録を行う高密度システムでは充分な電磁変換特性と走行性は得られない。また、摩擦係数低減の為に種々の固体潤滑剤を用いる事が提案されている。例えば、特公平4-70688号公報では、磁性層にベンズグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂もしくはベンゾグアナミン-メラミン-ホルムアルデヒド樹脂からなる球状微粒子を含

有してなる磁気記録媒体が開示されている。

【0006】また、特公平5-76699号公報には磁性層にモース硬度5以上である真比重0.8~2.5のベンゾグアナミン系樹脂粉末及びフタロシアニン系顔料からなる群より選択されたいずれか1種の有機粉末を含むことを特徴とする磁気記録媒体が開示されている。また、特開昭62-185235号公報にはアルミナ粒子にベンゾグアナミン粒子を含む事の特徴とする磁気記録媒体が開示されている。

【0007】また、特開平2-137119にはモース硬度5以上の粒子とそれより平均粒子径の大きなベンゾグアナミン樹脂の粉末を含む事の特徴とする磁気記録媒体が開示されている。しかしながら、いずれの場合もトラックピッチが25 μ m以下である高密度なシステムにおいては充分な電磁変換特性が得られなかった。また、摩擦係数が十分低くないため、特に最近のエッジ規制の厳しいシステムではD.O.増加が多くなる現象が見られ、走行耐久性が得られなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は電磁変換特性と耐久性とが良好な磁気記録媒体を提供することであり、微粒子磁性体、微粒子無機粉末の分散性を良好にし、磁性層表面の比較的高い突起の数を変化させることなく低い突起を減少せしめ、摩擦係数の上昇なく走行耐久性に優れ、かつ電磁変換特性を向上させることが出来る磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、結合剤樹脂の中のウレタンに着目し、磁性体を含めた微粒子粉体の分散性について検討した結果、結合剤として、環状構造とエーテル基を含むポリウレタン樹脂を用いたときに、上層塗布層の磁性体や下層塗布層の微粒子向き粉体の分散性が向上するために、表面性が向上することを見出し、この知見に基づいて本発明を成すに至った。即ち、本発明は以下の磁気記録媒体である。

【0010】(1) 非磁性支持体上に、強磁性粉末を結合剤中に分散してなる磁性層を設けた磁気記録媒体または前記磁性層と前記非磁性支持体の間に更に無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層中の結合剤または前記下層塗布層中の結合剤の少なくとも一つの結合剤が環状構造とエーテル基を含むポリウレタン樹脂であり、前記磁性層表面は原子間力顕微鏡(AFM)によって10nm毎の突起高さを測定したとき、30 μ m \times 30 μ m角中に10nm以上20nm未満の高さの突起の数： M_1 が4000以下で、20nm以上40nm未満の高さの突起の数： M_2 が20以上あり、かつ M_1/M_2 の比率が10~35であることを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 前記ポリウレタン樹脂は、ジオールと有機ジイソシアネートを主原料とした反応生成物であるポリウレタ

ン樹脂からなり、該ジオールは環状構造を有する短鎖ジオールとエーテル基を含む長鎖ジオールからなり、該ポリウレタン樹脂に対して、該短鎖ジオールを17~40重量%、該長鎖ジオールを10~50重量%、かつ該エーテル基を1.0~5.0ミリモル/g含むことを特徴とする前記(1)記載の磁気記録媒体。

【0011】(3) 前記磁性層の強磁性粉末は、Feに対してCoを10~40原子%含み、平均長軸長が0.03 μ m以上0.1 μ m以下であって軸比が2から8であり、結晶子サイズが120Å以上200Å以下であることを特徴とする前記(1)または(2)記載の磁気記録媒体。

(4) 前記下層塗布層に含まれる無機粉末の平均粒径が0.3 μ m以下の粒状もしくは針状であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれか1項記載の磁気記録媒体。

(5) 前記下層塗布層と少なくともそれに接する磁性層がウェットオンウェット塗布方式で形成されたものであることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれか1項記載の磁気記録媒体。

【0012】本発明に規定のポリウレタン樹脂を磁性層または非磁性層の結合剤として使用することにより、上層塗布層の磁性体や下層塗布層の微粒子無機粉末の分散性が向上するために、表面性、とくにAFM測定による10nm以上20nm未満の高さの突起数： M_1 を大きく減少する事が出来、その結果電磁変換特性が向上した。通常、表面性が平滑になると摩擦係数が上昇するが、上記ポリウレタン樹脂を用いても、固体潤滑剤(フィラー)によって形成される20nm以上の突起数はほとんど変化しないため、摩擦係数の上昇が見られない。

【0013】即ち、従来は、表面性を平滑にするための手法として、分散を強くする、カレンダーを強くする、固体潤滑剤量を少なくする事を行ってきた。しかしながらこの手法では、高い突起と低い突起両方が同じ割合で増減するのみであり、電磁変換特性が高くなると摩擦係数が上昇する現象の中で、最もバランスのとれる点を探索するしかなかった。今回上記ポリウレタン樹脂を用いる事によって、今まで不十分であった微粒子の磁性体や微粒子粉体の分散が向上する為に、地肌に近い低い突起のみを大きく減少する事ができ、電磁変換特性を向上する事ができるのである。また、このポリウレタン樹脂が、環状構造を有する短鎖ジオールで有る場合、ガラス転移点を上げることができ、耐久性に対しても信頼性を向上させる事ができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の磁気記録媒体の磁性層または非磁性層に使用する結合剤としては、環状構造とエーテル基を含むポリウレタン樹脂を少なくとも含むものであればよい。環状構造とエーテル基を含むポリウレタン樹脂としては特に限定されないが、具体的には、

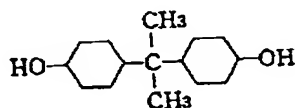
環状構造を有する短鎖ジオールとエーテル基を含む長鎖ジオールを含むポリウレタン樹脂である。より具体的には、ジオールと有機ジイソシアネートを主要原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂からなり、上記ジオールとして環状構造を有する短鎖ジオールとエーテル基を含む長鎖ジオールを組み合わせ得られたポリウレタン樹脂である。さらに詳細には、ジオールと有機ジイソシアネートを主要原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂からなり、環状構造を有する短鎖ジオールをポリウレタン樹脂中に17～40重量%含み、エーテル基を含む長鎖ジオールをポリウレタン樹脂中に10～50重量%含み、かつポリウレタン樹脂全体に対して、エーテル基を1.0～5.0ミリモル/g含むものである。

【0015】本発明の磁気記録媒体に使用される結合剤中に含まれる、ポリウレタン樹脂の原料である環状構造を有する短鎖ジオールとは、飽和又は不飽和の環状構造を有し、かつ分子量が500未満のジオールを意味する。例えば、ビスフェノールA、下記の式1で示される水素化ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールPおよびこれらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール等の芳香族、脂環族を有するジオールが好ましい。

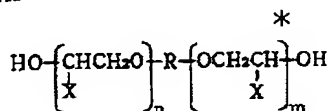
【0016】

【化1】

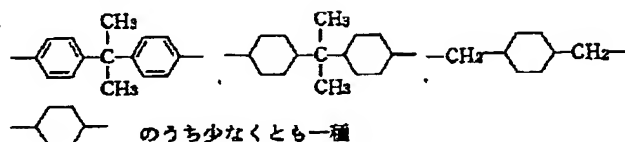
式1



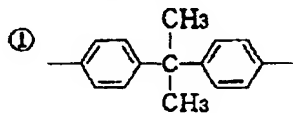
式2



Rは、



【0021】また、nおよびmの値は、3～24であり、好ましくは3～20であり、より好ましくは4～15である。n、mが3よりも小さいとウレタン結合濃度が高くなり、溶剤への溶解性が低下したり、塗膜が脆くなりやすく、さらに分散性、耐久性が低下する。24よ※



【0023】①のものがより好ましい。また、式2の長鎖ジオールにおいて、Xは、水素原子、またはメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。なお、n又はmでくられるカッコ内のXは全て同じである必要はな

10

20

40

50

*【0017】さらに好ましくは、式1で示す水素化ビスフェノールAおよびそのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物が挙げられる。また、環状構造を有する短鎖ジオールは、分子量が50以上500未満のものから選ばれ、より好ましくは100～400、最も好ましくは100～300である。50未満では、磁性層がもろくなり耐久性が低下する。また500以上の場合（即ち、本発明で言う短鎖ジオールを使用しない場合）、磁性層のガラス転移温度Tgが低下し、軟らかくなり耐久性が低下する。

【0018】ポリウレタン樹脂中の短鎖ジオールの含有量は、17～40重量%が好ましく、さらに好ましくは20～30重量%である。17重量%未満では、得られる塗膜が軟らかくなりすぎ充分な強度が得られず、スチル耐久性が低下する。また、40重量%より大では、溶剤への溶解性が低下し、強磁性粉末の分散性が低下しやすいので電磁変換特性が低下しやすいとともに、磁性層の強度が小さくなる。

【0019】他方、エーテル基を含む長鎖ジオールとは、分子量が500以上のジオールであって、具体的には、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールSまたはビスフェノールPにポリエチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはこれらの両者を付加させたもの、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールが好ましく、とくに下記の式2で示される化合物が好ましい。

【0020】

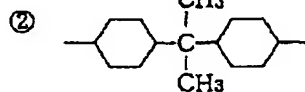
【化2】

※りも大きくなると塗膜が軟らかくなり、スチル耐久性が低下する。また、長鎖ジオールにおいて、Rは、以下の

①、②が好ましく、

【0022】

【化3】



く、水素原子とメチル基が混じっていてもよい。本発明の特好ましい態様で使用するポリウレタン樹脂は環状構造を有するので、塗膜強度が高く、耐久性に優れ、プロピレンの分岐CH₃を有するので、溶剤への溶解性

に富み分散性に優れる。長鎖ジオールの重量平均分子量(Mw)は、500~5000であり、5000以上では塗膜強度が低下し、軟らかくなるので耐久性が低下する。従って、より好ましいMwは700~3000の範囲から選ばれる。

【0024】エーテル基を含む長鎖ジオールの含有量は、ポリウレタン樹脂中に10~50重量%であることが好ましく、さらに好ましくは30~40重量%である。10重量%未満であると溶剤への溶解性が低下するので分散性が低下する。また、50重量%より大であると塗膜強度が低下するので耐久性が低下する。長鎖ジオール中のエーテル基の含有量は、ポリウレタン樹脂中に1.0~5.0ミリモル/gであることが好ましく、より好ましくは2.0~4.0ミリモル/gである。1ミリモル/g未満であると磁性体への吸着性が低下し、分散性が低下する。一方、5.0ミリモル/g以上であると、溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下する。

【0025】また、本発明のポリウレタン樹脂の数平均分子量(Mn)は5000~100,000が好ましく、さらに好ましくは10,000~50,000であり、特に好ましくは20,000~40,000であり、5000未満では、磁性層の強度が低下し、耐久性が低下する。また、100,000より大では溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下する。本発明のポリウレタン樹脂のガラス転移温度T_gは、50~200℃であり、好ましくは、80~150℃であり、さらに好ましくは、100~130℃である。50℃未満のものは高温での磁性層の強度が低下するので耐久性、保存性が低下する。また、200℃より大のものはカレンダー成形性が低下し、電磁変換特性が低下する。ポリウレタン樹脂中のOH基の含有量は、1分子あたり3個~20個であることが好ましく、より好ましくは1分子あたり4個~5個である。1分子あたり3個未満であるとイソシアネート硬化剤との反応性が低下するために、塗膜強度が低下し、耐久性が低下しやすい。また、20個より大であると溶剤への溶解性が低下し、分散性が低下しやすい。

【0026】ポリウレタン樹脂中のOH基の含有量を調整するために用いる化合物としては、OH基が3官能以上の化合物を用いることができる。具体的には、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、無水トリメリット酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサントリオール等が挙げられ、従来技術として説明した特公平6-64726号に記載のポリエステルポリオール原料として用いられる2塩基酸と前記化合物をグリコール成分として得られる3官能以上OH基をもつ分岐ポリエステル、ポリエーテルエステルが挙げられる。好ましくは、3官能のものが好ましく、4官能以上になると反応過程においてゲル化しやすい。

【0027】本発明のポリウレタン樹脂からなる結合剤

には、分子中に-SO₂M、-OSO₂M、-COOM、-PO₃M₂、-OPO₃M₂、-NR₂、-NR₂R'COO-（ここで、Mは水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、R、R'は独立してアルキル基を示す）から選ばれた少なくとも1種の極性基を含むことが好ましく、とくに好ましくは、-SO₂M、-OSO₂Mである。これらの極性基の量は好ましくは、 $1 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-4} / g$ であり、特に好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} / g$ である。 $1 \times 10^{-5} / g$ より少ないと強磁性粉末への吸着が不充分となるために分散性が低下し、 $2 \times 10^{-4} / g$ より多くなると溶剤への溶解性が低下するので分散性が低下する。

【0028】また、本発明のポリウレタン樹脂においては、環状構造を有する短鎖ジオールと共に、他のジオールを併用することができる。具体的には、エチレングリコール、1,3-プロピレンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂肪族ジオールを挙げることができる。

【0029】本発明のポリウレタン樹脂を合成する出発原料の他の成分である有機ジイソシアネート化合物の例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等を挙げることができる。

【0030】本発明の結合剤を磁性層に用いる場合には、本発明のポリウレタン樹脂に塩化ビニル系の合成樹脂を併用しても良い。併用することができる塩化ビニル系樹脂の重合度は200~600が好ましく、250~450が特に好ましい。塩化ビニル系樹脂はビニル系モノマー、例えば酢酸ビニル、ビニルアルコール、塩化ビニリデン、アクリロニトリルなどを共重合させたもので

もよい。また、ニトロセルロース樹脂などのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂等を併用しても良く、これらは、単独でも組み合わせでも使用することができる。他の合成樹脂を併用する場合には、磁性層に含まれるポリウレタン樹脂は、結合剤中に10~100重量%を含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20~100重量%の量である。特に好ましくは50~100重量%の量である。10重量%以下では溶媒への溶解性が低下し、分散性が低下する。

【0031】また塩化ビニル系樹脂は、結合剤中に10~80重量%含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20~70重量%の量である。特に好ましくは30~60重量%の量である。

【0032】また、本発明の結合剤中には硬化剤としてのポリイソシアネート含有させることができる。ポリイソシアネート化合物は、通常ポリウレタン系樹脂等の硬化剤成分として使用されているものの中から選択される。ポリイソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの反応生成物（例えば、デスモジュール-75（バイエル社製））、キシリレンジイソシアネートあるいはヘキサメチレンジイソシアネートなどのジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアネート3モルのビューレット付加化合物、トリレンジイソシアネート5モルのイソシアヌレート化合物、トリレンジイソシアネート3モルとヘキサメチレンジイソシアネート2モルのイソシアヌレート付加化合物、イソホロンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートのポリマーを挙げることができる。磁性層に含まれるポリイソシアネート化合物は、結合剤中に10~50重量%の範囲で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは20~40重量%の範囲である。

【0033】また、電子線照射による硬化処理を行う場合には、ウレタンアクリレート等のような反応性二重結合を有する化合物を使用することができる。樹脂成分と硬化剤との合計（すなわち結合剤）の重量は、強磁性粉末100重量部に対して、通常15~40重量部の範囲内にすることが好ましく、さらに好ましくは20~30重量部である。本発明の磁気記録媒体に使用される強磁性粉末は、特に限定されないが、Feを主成分とし、Feに対しCoが10~40原子%含まれ、平均長軸長が0.03μm以上0.1μm以下であって軸比が2から8であり、結晶子サイズが120Å以上20Å以下であることが好ましい。

【0034】前記強磁性粉末のS BET 比表面積は35~80m²/gが好ましく、更に好ましくは40~60m²/gである。強磁性金属粉末としてはFe、Fe-C

o、Fe-Ni、Co-Ni-Fe等が挙げられ、金属成分の20重量%以下の範囲内で、アルミニウム、ケイ素、硫黄、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、イットリウム、モリブデン、ロジウム、パラジウム、金、錫、アンチモン、ホウ素、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、銀、鉛、リン、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、テルル、ビスマスを含む合金を挙げることができる。また、強磁性金属粉末が少量の水、水酸化物または酸化物を含むものなどであってもよい。これらの強磁性粉末の製法は既に公知であり、本発明で用いる強磁性粉末についても公知の方法に従って製造することができる。強磁性粉末の形状に特に制限はないが、通常は針状、粒状、サイコロ状、米粒状および板状のものなどが使用される。とくに針状もしくは紡錘状の強磁性粉末を使用することが好ましい。

【0035】本発明の特に好ましい実施態様で使用される強磁性粉末は、Feを主成分とし、更にFeの量を基準として、10~40原子%のCo、2~20原子%のAl、および1~15原子%のYを含有する。そして、長軸長のより好ましい範囲は0.05~0.15μmであり、更に好ましい範囲は0.06~0.1μmである。また結晶子サイズのより好ましい範囲は100~200Åであり、更に好ましくは100~170Åである。更に、抗磁力の好ましい範囲は1800~2800エルステッドであり、更に好ましい範囲は2000~2500エルステッドである。

【0036】強磁性合金粉末は紡錘形状のものが好ましい。紡錘形状の強磁性合金粉末は、紡錘型のゲータイトを還元して合成することができる。より詳しくは、硫酸第一鉄のような第一鉄塩の水溶液と炭酸アンモニウムのような炭酸アルカリ水溶液をpH5~8の範囲で反応させて鉄含有沈殿物を含む懸濁液を得、この懸濁液を非酸化性雰囲気下で40~60℃の温度で2~7時間の範囲で熟成する。硫酸コバルト、硝酸コバルトのようなコバルト塩の水溶液を上記熟成工程の開始直前の懸濁液に添加するかまたは熟成工程の途中で添加する。なお、コバルト塩の水溶液の一部を第一鉄塩の水溶液に予め添加しておくこともできる。しかるのち、この懸濁液に空気を吹き込んで酸化反応を行わせてCoを含有する紡錘状のゲータイト粒子を調製する。このゲータイト粒子を濾別、水洗、フィルタープレスしたのち、水中に懸濁させ、更に必要に応じて酢酸コバルト等のコバルト塩を添加し、硫酸アルミニウム等のアルミニウム塩水溶液および硝酸イットリウム等のイットリウム塩水溶液を添加し、更に必要に応じて水ガラス等の珪酸ナトリウム水溶液、硝酸ネオジウム等のネオジウム塩水溶液、硼酸水溶液等から選ばれた少なくとも一つを添加する。なお、これらの水溶液の添加は、その少なくとも一部を上記ゲータイトの調製プロセスにおける酸化反応の工程の途中で

添加しても良い。

【0037】次いで、必要により懸濁液のpHの調整、公知の有機高分子凝集剤を添加してから、フィルタプレス、オリバーフィルタで濾別し、得られたケーキは更に粒状化および成形されてから乾燥される。ついで、これを空气中で例えば250～500℃の範囲で加熱処理されて、ヘマタイト粒子とされる。その後、水素ガスで300～550℃の温度範囲下で加熱還元されたのち、粒子表面を酸化皮膜で被覆するための酸化処理が施される。この酸化処理には、上記の加熱還元された成形状態の金属合金粒子を有機溶剤中に浸漬させておき、その中に空気等の酸素含有ガスを吹き込む方法、および、上記の加熱還元された成形状態の金属合金粒子を酸素ガスと不活性ガスの雰囲気下に、酸素ガスの分圧を調整しつつ曝して酸化する方法があるが、後者の方法が好ましい。

【0038】上記の樹脂成分、硬化剤および強磁性粉末を、通常磁性塗料の調製の際に使用されているメチルエチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチル等の溶剤と共に混練分散して磁性塗料とする。混練分散は通常の方法に従って行うことができる。なお、磁性塗料中には、上記成分以外に、微小突起の制御に使われる固体潤滑剤である有機樹脂粒子やカーボンブラックなどや、 α - Al_2O_3 、 Cr_2O_3 等の研磨材、カーボンブラック等の帯電防止剤、脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、分散材など通常使用されている添加剤あるいは充填剤を含むものであってもよい。

【0039】次に本発明が多層構成の場合における下層非磁性層または下層磁性層について説明する。本発明の下層に用いられる無機粉末は、磁性粉末、非磁性粉末を問わない。例えば非磁性粉末の場合、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α 化率90～100%の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化すず、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタンである。これら非磁性粉末の平均粒径は0.005～2 μm が好ましく、特に0.3 μm 以下が好ましい。また、必要に応じて平均粒径の異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の平均粒径は0.01 μm ～0.2 μm である。非磁性粉末のpHは6～9の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面

積は1～100 m^2/g 、好ましくは5～50 m^2/g 、更に好ましくは7～40 m^2/g である。非磁性粉末の結晶子サイズは0.01 μm ～2 μm が好ましい。DBPを用いた吸油量は5～100 $ml/100g$ 、好ましくは10～80 $ml/100g$ 、更に好ましくは20～60 $ml/100g$ である。比重は1～12、好ましくは3～6である。形状は粒状、針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良いが、好ましくは粒状もしくは針状である。

10 【0040】これらの非磁性粉末の表面の少なくとも一部には Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO で被覆されていることが分散性が向上するので好ましい。特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、表面被覆層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

20 【0041】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面抵抗値： R_s を下げることもできるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。このためにはゴム用ファーマスブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。カーボンブラックの比表面積は100～500 m^2/g 、好ましくは150～400 m^2/g 、DBP吸油量は20～400 $ml/100g$ 、好ましくは30～200 $ml/100g$ である。カーボンブラックの平均粒径は5nm～80nm、好ましくは10～50nm、さらに好ましくは10～40nmである。カーボンブラックのpHは2～10、含水率は0.1～10%、タッパ密度は0.1～1 g/ml 、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化学社製、#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、コロニアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 8800 30 0,7000 750,5250500,2100 000,1800 500,1255 25 0、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどが挙げられる。

【0042】本発明の下層にはまた、磁性粉末を用いることもできる。磁性粉末としては、 γ - Fe_2O_3 、Co変性 γ - Fe_2O_3 、 α - Fe を主成分とする合金、 CrO_2 等が用いられる。特に、Co変性 γ - Fe_2O_3 が好ましい。本発明の下層に用いられる強磁性粉末は上層磁性層に用いられる強磁性粉末と同様な組成、性能が好ましい。ただし、目的に応じて、上下層で性能を変化させることは公知の通りである。例えば、長波長記録特性を

向上させるためには、下層磁性層のHcは上層磁性層のそれより低く設定することが望ましく、また、下層磁性層のBrを上層磁性層のそれより高くする事が有効である。それ以外にも、公知の重層構成を採る事による利点を付与させることができる。

【0043】下層磁性層または下層非磁性層のバインダー、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、バインダー量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。以上の材料により調製した磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成する。本発明に用いることのできる非磁性支持体としては二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾール等の公知のものが使用できる。好ましくはポリエチレンナフタレート、芳香族ポリアミドである。これらの非磁性支持体はあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理などを行っても良い。また本発明に用いることのできる非磁性支持体は中心線平均表面粗さがカットオフ値0.25nmにおいて0.1~20nm、好ましくは1~10nmの範囲という優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。また、これらの非磁性支持体は中心線平均表面粗さが小さいだけでなく1μ以上の粗大突起がないことがこのましい。

【0044】本発明の磁気記録媒体の製造方法は例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に磁性層塗布液を好ましくは磁性層の乾燥後の層厚が0.05~5μmの範囲内、より好ましくは0.07~1μm、更に好ましくは0.1~0.5μm、最も好ましくは0.1~0.3μmになるように塗布する。ここで複数の磁性塗料を逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。上記磁性塗料を塗布する塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スブレイコート、スピンコート等が利用できる。これらについては例えば株式会社総合技術センター発行の「最新コーティング技術」(昭和58年5月31日)を参考にできる。

【0045】本発明を二層以上の構成の磁気記録媒体に適用する場合、塗布する装置、方法の例として以下のものを提案できる。

(1) 磁性塗料の塗布で一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置により、まず下層を塗布し、下層が未乾燥の状態のうちに特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等に開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、上層を塗布する。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを2個有する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

(3) 特開平2-174965号公報に開示されているようなバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置により、上下層をほぼ同時に塗布する。

【0046】本発明で用いる非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面にバックコート層(バックイング層)が設けられていてもよい。バックコート層は、非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられた層である。粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、また結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。なお、非磁性支持体の磁性塗料およびバックコート層形成塗料の塗布面に接着剤層が設けられてもよい。

【0047】塗布された磁性塗料の塗布層は、磁性塗料の塗布層中に含まれる強磁性粉末を磁場配向処理を施した後に乾燥される。このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、たとえばスーパーカレンダーロールなどが利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。

【0048】本発明の磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値0.25nmにおいて0.1~4nm、好ましくは1~3nmの範囲という極めて優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。その方法として、例えば上述したように特定の強磁性粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を上記カレンダー処理を施すことにより行われる。カレンダー処理条件としては、カレンダーロールの温度を60~100℃の範囲、好ましくは70~100℃の範囲、特に好ましくは80~100℃の範囲であり、圧力は100~500kq/cmの範囲であり、好ましくは200~450kq/cmの範囲であり、特に好ましくは300~400kq/cmの範囲の条件で作動させることによって行われることが好ましい。得られた磁気記録媒体は、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0049】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。詳細には、以下に示す様な磁気記

録媒体を作成しその特性を試験した。以下の記載の * 樹脂をそれぞれ表1および表2に示す。
「部」は「重量部」を表す。なお、本実施例に使用する 【0050】
る、上層用フィラーおよび結合剤としてのポリウレタン* 【表1】

表1 上層に用いたフィラー

| 上層フィラーの種類 | 平均粒子径 | 比表面積 | DPB吸油量 |
|---------------------------|--------------------|--------------------------|-----------|
| A カーボンブラック | 0.08 μm | 28 m^2/g | 61ml/100g |
| B 3,4-ジメチル-2,5-ジフェニル縮合物樹脂 | 0.3 μm | 20 m^2/g | 80ml/100g |

【0051】

※10※【表2】

表2 ポリウレタン樹脂

| 種類 | 内 容 |
|----|--|
| A | 分子量: 3.6万、 $T_g: 94^\circ\text{C}$ |
| | 構 造 |
| | 水素化ビスフェノールA mol |
| | ビスフェノールAのポリプロピレンオキシド付加物 0.6 |
| | ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンのナトリウム塩 0.3 |
| | ジフェニルメタンジイソシアネート 0.05 |
| | トリメチロールプロパン 1.0 |
| | -SO ₃ Na基 ($6.0 \times 10^{-5} \text{eq/g}$) 0.05 |
| B | 分子量: 4万、 $T_g: 38^\circ\text{C}$ |
| | 構 造 |
| | ネオペンチルグリコール mol |
| | ヒドロキシカプロン酸 2.5 |
| | フタル酸 3.1 |
| | ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンのナトリウム塩 2.7 |
| | ジフェニルメタンジイソシアネート 0.1 |
| | -SO ₃ Na基 ($6.5 \times 10^{-5} \text{eq/g}$) 1.0 |

【0052】以下、単層磁性層の磁気記録媒体について ★【実施例1-1】
説明する。

★

強磁性金属微粉末 100 部

組成 Fe/Co=100/30(原子比)

Al(原子%): 7.1

Si(原子%): 0.8

Y(原子%): 6.5

Hc 2250 Oe

17

BET法による比表面積 56 m²/g
 結晶子サイズ 165 Å
 粒子サイズ(長軸径) 0.065 μm
 針状比 5
 σs: 142 emu/g

【0053】

| | |
|--|-------|
| 塩化ビニル系共重合体 | 11 部 |
| 日本ゼオン製MR-110 | |
| ポリエステルポリウレタン樹脂 | 5 部 |
| 表2記載のA | |
| α-Al ₂ O ₃ (平均粒径0.15 μm) | 10 部 |
| フィラー 表1記載のA | 0.5 部 |
| sec-ブチルステアレート | 1 部 |
| ステアリン酸 | 5 部 |
| メチルエチルケトン | 120 部 |
| シクロヘキサノン | 120 部 |

【0054】上記の塗料をオープンニードで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた磁性層分散液にポリイソシアネート(日本ポリウレタン(株)製コロネートL)を5部加え、さらにメチルエチルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加え、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性層形成用の塗布液を調整した。得られた磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが0.7 μmになるように、厚さ5.5 μmで磁性層塗布面の中心線表面粗さが0.001 μmのポリエチレンナフタレート支持体上に塗布をおこない、塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに順に3000 Gの磁力*

をもつコバルト磁石と3000 Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダで温度80℃にて分速200 m/min.で処理を行い、その後、厚み0.5 μmのバック層を塗布した。8 mmの幅にスリットし、デジタルビデオテープを作成した。

【比較例1-1】上記ウレタン樹脂をBに変更してサンプル作成した。

【0055】以下、下層非磁性層を有する磁気記録媒体について説明する。

【実施例2-1】

上層磁性層

強磁性金属微粉末 100 部

組成 Fe/Co=100/30(原子比)
 Al(原子%):7.1
 Si(原子%):0.8
 Y(原子%):6.5

Hc 2250 Oe

BET法による比表面積 56 m²/g

結晶子サイズ 165 Å

粒子サイズ(長軸径) 0.065 μm

針状比 5

σs: 142 emu/g

【0056】

40

| | |
|--|-------|
| 塩化ビニル系共重合体 | 11 部 |
| 日本ゼオン製MR-110 | |
| ポリエステルポリウレタン樹脂 | 5 部 |
| 表2記載のA | |
| α-Al ₂ O ₃ (平均粒径0.15 μm) | 10 部 |
| フィラー 表1記載のA | 0.3 部 |
| sec-ブチルステアレート | 1 部 |
| ステアリン酸 | 5 部 |
| メチルエチルケトン | 120 部 |
| シクロヘキサノン | 120 部 |

【0057】

下層塗布層（非磁性層）

非磁性粉体

80 部

 α -Fe₂O₃ ヘマタイト（表面の一部がAl₂O₃とSiO₂で被覆されている）長軸長 0.14 μ mBET法による比表面積 55 m²/g

pH 8

タップ密度 1.0

DBP吸油量 27~38 g/100g

【0058】

カーボンブラック

20 部

平均一次粒子径 16 m μ

DBP吸油量 80 ml/100g

pH 8.0

BET法による比表面積 250 m²/g

揮発分 1.5 %

【0059】

塩化ビニル系共重合体

12 部

日本ゼオン製MR-104

ポリエステルポリウレタン樹脂

5 部

表2記載のA

 α -Al₂O₃（平均粒径0.15 μ m）

1 部

sec-ブチルステアレート

1.5 部

ステアリン酸

1 部

メチルエチルケトン

100 部

シクロヘキサノン

100 部

トルエン

50 部

【0060】上記の塗料のそれぞれについて、各成分をオープンニーダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた下層分散液にポリイソシアネート（日本ポリウレタン（株）製コロネートL）を下層塗布層の塗布液には5部加え、さらにそれぞれにメチルエチルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加え、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層塗布層、磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調整した。得られた下層塗布層塗布液を、乾燥後の厚さが1 μ mになるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが0.2 μ mになるように、厚さ5.5 μ mで磁性層塗布面の中心線表面粗さが0.001 μ mのポリエチレンナフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000 Gの磁力をもつコバルト磁石と3000 Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度80℃にて分速200m/min.で処理を行い、その後、厚み0.5 μ mのバック層を塗布した。8mmの幅にスリットし、デジタルビデオテープを作成した。

【0061】〔実施例2-2〕 上層フィラーAの量を1.0重量部とした。

〔実施例2-3〕 上層フィラーAの量を2.0重量部とした。

〔実施例2-4〕 上層のポリウレタンをBに変更し、上層フィラーは実施例2-2と同じとした。

〔実施例2-5〕 下層のポリウレタンをBに変更し、上層フィラーは実施例2-2と同じとした。

〔比較例2-1〕 上層フィラーAの量を0.05重量部とした。

〔比較例2-2〕 上層フィラーAの量を3.0重量部とした。

〔比較例2-3〕 上層と下層それぞれ、ポリウレタンをBに変更し、上層フィラーは実施例2-1と同じとした。

〔比較例2-4〕 上層と下層それぞれ、ポリウレタンをBに変更し、上層フィラーは実施例2-2と同じとした。

〔比較例2-5〕 上層と下層それぞれ、ポリウレタンをBに変更し、上層フィラーは実施例2-3と同じとした。

【0062】〔実施例3〕 上記実施例2の上層のフィラー（A）を（B）に置き換えて、作成した。

〔実施例3-1〕 上層フィラーBの量を0.1重量部とした。

〔実施例3-2〕 上層フィラーBの量を1.5重量部とした。

〔比較例3-1〕 ポリウレタンをBに変更し、上層フィラーは実施例3-1と同じとした。

〔比較例3-2〕 ポリウレタンをBに変更し、上層フィラーは実施例3-2と同じとした。

〔実施例4〕 実施例2-2の上層厚みを0.6 μm として作成した。

〔比較例4〕 実施例4のポリウレタンをBに変更した。

〔実施例5〕 実施例2-3の下層厚みを3.0 μm として作成した。

〔比較例5〕 実施例5のポリウレタンをBに変更した。

〔実施例6〕 実施例2-3のカレンダー温度を100℃にして作成した。

〔比較例6〕 実施例6のポリウレタンをBに変更した。

【0063】〔実施例7〕 実施例2-2の上層磁性体を以下に変更して同様に作成した。

強磁性金属微粉末

組成 Fe/Co= 100/30 (原子比)

Al (原子%) : 10.5

Si (原子%) : 0.8

Y (原子%) : 6.5

Hc 2300 Oe、

BET法による比表面積 55 m^2/g

結晶子サイズ 150 Å

粒子サイズ(長軸径) 0.05 μm

針状比 5

σ_s : 145 emu/g

〔比較例7〕 実施例6のポリウレタンをBに変更した。

【0064】以上のようにして得られた実施例および比較例の磁気記録媒体の特性を下記の測定方法によって測定し、その結果を表3～7に示す。

〔測定方法〕

<磁性層の厚み>磁気記録媒体の長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約0.1 μm の厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率3万倍で観察し、その写真撮影を行った。写真のプリントサイズはA4版である。その後、磁性層、非磁性層の強磁性粉末や非磁性粉末の形状差に着目して界面を目視判断して黒く縁どり、かつ磁性層表面も同様に黒く縁どった。その後、Zeiss社製画像処理装置IBAS2にて縁とりした線の間隔を測定した。試料写真の長さが21cmの範囲に渡り、測定点を点取って測定した。その際の測定値の単純加算平均値を磁性層の厚みとした。

【0065】<磁性層の表面粗さRa>WYKO社(USAアリゾナ州)製の光干渉3次元粗さ計「TOPO3

D」を用いて、磁性層表面をMIRAU法で約250nm×250nmの面積のRaを測定した。測定波長は約650nmで球面補正、円筒補正を加えている。

<微小突起数>デジタルインストルメンツ社のナノスコープ3(AFM:原子間力顕微鏡)を用いて稜角70度の四角錐のSiNの探針を使って、30 μm 平方角(900 μm^2)の中の、微小突起高さ40nmまで10nm毎に微小突起の数を測定し、10nm以上20nm未満の高さの突起の数: M_{10} 、20nm以上40nm未満の高さの突起の数: M_{20} および M_{10}/M_{20} 比を算出した。

【0066】<電磁変換特性>

「記録波長0.488 μm 、及び22 μm の出力」レファレンスは当社レファレンスMEテープで、外当て式ドラムテストを用いて、相対速度10.2m/secで出力を測定した。用いたヘッドはFe系ヘッドでBsが1.5Tである。

<摩擦係数>4mmφのSUS420Jに180度の角度でテープを渡し、荷重を10g、秒速18mmで摺動させて、オイラーの式に基づいて摩擦係数を求めた。

$\mu = (1/\pi) \ln(T2/10)$ T2:摺動抵抗値(g)

<走行耐久性>テープを23℃70%RH雰囲気中で富士写真フイルム社製8mmビデオデッキFUIX8を10台で各10分長を500回走行させた後のドロップアウトを測定し、初期のドロップアウトから増えた個数を評価した。

【0067】

〔表3〕

表3 実施例1

| サンプルNo. | 実施例1-1 | 比較例1-1 |
|-------------------------|----------|----------|
| ポリウレタン | A | B |
| フィラー種量 | A 0.5 | A 0.5 |
| 磁性層厚み (μm) | 0.7 | 0.7 |
| カレンダー温度 (℃) | 80 | 80 |
| Ra (nm) | 2.4 | 2.5 |
| M_{10} | 1498 | 2817 |
| M_{20} | 51 | 49 |
| M_{10}/M_{20} | 29 | 51 |
| 出力 (dB) | 0.6 | -0.5 |
| 摩擦係数 | 0.28 | 0.28 |
| ドロップアウト増加 | 61 | 58 |

【0068】

〔表4〕

表4-1 実施例2

| サンプル名 | 実施例2-1 | 実施例2-2 | 実施例2-3 | 実施例2-4 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 上層ポリウレタン | A | A | A | B |
| 下層ポリウレタン | A | A | A | A |
| 上層フィラー種量 | A 0.3 | A 1.0 | A 2.0 | A 1.0 |
| 磁性層厚み (μm) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 非磁性層厚み (μm) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| カレンダー温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Ra (nm) | 2.0 | 2.0 | 2.3 | 2.0 |
| M ₁₀ | 303 | 1008 | 3200 | 1020 |
| M ₂₀ | 22 | 62 | 151 | 60 |
| M ₁₀ /M ₂₀ | 14 | 16 | 21 | 17 |
| 出力 (dB) | 1.3 | 0.9 | 0.5 | 0.9 |
| 摩擦係数 | 0.28 | 0.26 | 0.19 | 0.26 |
| ドロップアウト増加 | 52 | 40 | 20 | 45 |

【0069】

* * 【表5】

表4-2 実施例2

| サンプル名 | 実施例2-5 | 比較例2-1 | 比較例2-2 | 比較例2-3 |
|----------------------------------|----------|-----------|----------|----------|
| 上層ポリウレタン | A | A | A | B |
| 下層ポリウレタン | B | A | A | B |
| 上層フィラー種量 | A 1.0 | A 0.05 | A 3.0 | A 0.3 |
| 磁性層厚み (μm) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 非磁性層厚み (μm) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| カレンダー温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Ra (nm) | 2.1 | 2.0 | 2.4 | 2.0 |
| M ₁₀ | 1061 | 169 | 4260 | 1215 |
| M ₂₀ | 62 | 10 | 230 | 23 |
| M ₁₀ /M ₂₀ | 17 | 15 | 19 | 53 |
| 出力 (dB) | 0.8 | 1.6 | -0.1 | 0.5 |
| 摩擦係数 | 0.26 | 0.34 | 0.19 | 0.29 |
| ドロップアウト増加 | 49 | 362 | 20 | 100 |

【0070】

【表6】

表4-3 実施例 2

| サンプル名 | 比較例2-4 | 比較例2-5 |
|----------------------------------|----------|----------|
| 上層ポリウレタン | B | B |
| 下層ポリウレタン | B | B |
| 上層フィラー種量 | A 1.0 | A 2.0 |
| 磁性層厚み (μm) | 0.2 | 0.2 |
| 非磁性層厚み (μm) | 1.0 | 1.0 |
| カレンダー温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 80 | 80 |
| Ra (nm) | 2.4 | 2.4 |
| M ₁₀ | 3021 | 8025 |
| M ₂₀ | 60 | 164 |
| M ₁₀ /M ₂₀ | 50 | 49 |
| 出力 (dB) | 0 | -0.9 |
| 摩擦係数 | 0.26 | 0.19 |
| ドロップアウト増加 | 40 | 18 |

*【0071】
【表7】

10

*20

表5 実施例 3

| サンプル名 | 実施例3-1 | 実施例3-2 | 比較例3-1 | 比較例3-2 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 上層ポリウレタン | A | A | B | B |
| 下層ポリウレタン | A | A | B | B |
| 上層フィラー種量 | B 0.1 | B 1.5 | B 0.1 | B 1.5 |
| 磁性層厚み (μm) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 非磁性層厚み (μm) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| カレンダー温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Ra (nm) | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.3 |
| M ₁₀ | 851 | 3800 | 2510 | 8350 |
| M ₂₀ | 31 | 200 | 33 | 202 |
| M ₁₀ /M ₂₀ | 27 | 19 | 76 | 41 |
| 出力 (dB) | 1.0 | 0.3 | 0 | -1.0 |
| 摩擦係数 | 0.27 | 0.18 | 0.26 | 0.19 |
| ドロップアウト増加 | 63 | 21 | 78 | 20 |

【0072】

【表8】

表6 実施例4、5

| サンプル名 | 実施例4 | 比較例4 | 実施例5 | 比較例5 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 上層ポリウレタン | A | B | A | B |
| 下層ポリウレタン | A | B | A | B |
| 上層フィラー種量 | A 1.0 | A 1.0 | A 2.0 | A 2.0 |
| 磁性層厚み (μm) | 0.6 | 0.6 | 0.2 | 0.2 |
| 非磁性層厚み (μm) | 1.0 | 1.0 | 3.0 | 3.0 |
| カレンダー温度 (°C) | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Ra (nm) | 2.2 | 2.3 | 2.0 | 2.1 |
| M ₁₀ | 2120 | 4530 | 2520 | 5795 |
| M ₂₀ | 92 | 93 | 120 | 123 |
| M ₁₀ /M ₂₀ | 23 | 49 | 21 | 47 |
| 出力 (dB) | 0.5 | -0.5 | 0.3 | -0.8 |
| 摩擦係数 | 0.24 | 0.24 | 0.21 | 0.21 |
| ドロップアウト増加 | 35 | 42 | 62 | 59 |

【0073】

* * 【表9】

表7 実施例6、7

| サンプル名 | 実施例6 | 比較例6 | 実施例7 | 比較例7 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 上層ポリウレタン | A | B | A | B |
| 下層ポリウレタン | A | B | A | B |
| 上層フィラー種量 | A 2.0 | A 2.0 | A 1.0 | A 1.0 |
| 磁性層厚み (μm) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 非磁性層厚み (μm) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| カレンダー温度 (°C) | 100 | 100 | 80 | 80 |
| Ra (nm) | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.6 |
| M ₁₀ | 2182 | 4965 | 1820 | 4320 |
| M ₂₀ | 102 | 110 | 76 | 74 |
| M ₁₀ /M ₂₀ | 21 | 45 | 23 | 61 |
| 出力 (dB) | 0.4 | -0.5 | 1.0 | -0.2 |
| 摩擦係数 | 0.22 | 0.22 | 0.24 | 0.25 |
| ドロップアウト増加 | 53 | 46 | 67 | 58 |

【0074】実施例1と比較例1を比較すると、本発明に規定のポリウレタン樹脂Aを用いた実施例1は、M₁₀とM₂₀の微少突起数、およびM₁₀/M₂₀の比率とも本発明に規定の範囲となり、出力、摩擦係数、ドロップアウト増加が共に優れていた。これに対し、本発明に規定しないポリウレタン樹脂Bを用いた比較例1は、M₁₀/M₂₀の比率が本発明に規定の範囲外となり、出力が低下した。実施例2と比較例2を比較すると、本発明に規定のポリウレタン樹脂Aを用い、M₁₀とM₂₀の微少突起数、

およびM₁₀/M₂₀の比率とも本発明に規定の範囲とした実施例2は、出力、摩擦係数、ドロップアウト増加が共に優れていた。これに対し、本発明に規定しないポリウレタン樹脂Bを用いたり、M₁₀、M₂₀および/またはM₁₀/M₂₀を本発明に規定の範囲外とした比較例2は、出力が低下したり、ドロップアウト増加が生じるという問題があった。

【0075】実施例3、4、5、6、7と比較例3、4、5、6、7をそれぞれ比較すると、本発明に規定の

ポリウレタン樹脂Aを用いた実施例3～7は、 M_{10} と M_{20} の微少突起数および M_{10}/M_{20} の比率とも本発明に規定の範囲となり、出力、摩擦係数、ドロップアウト増加が共に優れていた。これに対し、本発明に規定しないポリウレタン樹脂Bを用いた比較例3～7は、 M_{10} 、 M_{20} および/または M_{10}/M_{20} が本発明に規定の範囲外となり、出力が低下した。

【0076】

*

＊【発明の効果】本発明の磁気記録媒体は、規定のポリウレタン樹脂を磁性層または非磁性層の結合剤として使用することにより、上層塗布層の磁性体や下層塗布層の微粒子無機粉体の分散性が向上するために、表面性、とくにAFM測定による10nm以上20nm未満の高さの突起数を大きく減少する事ができるようにした。これにより摩擦係数の上昇なく走行耐久性に優れ、かつ電磁変換特性を向上させることができるようになった。

フロントページの続き

(72)発明者 村山 裕一郎

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内